

**A metán katalitikus átalakítása hordozós nemesfém és  
alkálifém-molibdát katalizátorokon**

PhD értekezés tézisci

Fodor Krisztina

Témavezetők: Dr. Solymosi Frigyes (az MTA rendes tagja)

Dr. Erdőhelyi András (tanszékvezető egyetemi tanár)

Szegedi Tudományegyetem  
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék  
Szeged

## 1. Előzmények és célkitűzések

Magyarország nagy mennyiségű inert gáz (főként  $\text{CO}_2$ ) tartalmú földgázvagyonnal rendelkezik, melynek jelentős része közvetlenül nem hasznosítható. A háztartásokban és a kommunális létesítményekben csak a kismennyiségű (10-30 %) inert gázt tartalmazó földgáz elégetése megoldható, a környezetvédelmi előírások azonban meggátolják az ilyen felhasználás nagyobb mértékű elterjedését. Ezért az ilyen típusú gázok felhasználása valójában még nem megoldott.

Az inert gáz tartalmú földgázkészletek hasznosítását célzó intenzív kutatások elindítását a hetvenes években bekövetkezett energiaválság is siettette. Ezen kívül növekedett a környezet védelme iránti érzékenység, nőtt a vegyipar intermedierek iránti kereslete és megteremtődtek a megfelelő gazdasági alapok.

A szintézisgáz előállítására a XX. század 20-as éveitől alkalmazzák a metán vízgőzös reformálását. Egy másik lehetőség a  $\text{CO-H}_2$  gázelegy előállítására a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reakció, melynek nagy előnye, hogy a  $\text{CO}_2$ -ot és a  $\text{CH}_4$ -t egyidejűleg dolgozza fel, így a földgáz (megfelelő inert tartalommal) közvetlenül hasznosítható. A két említett eljárás kombinálásával a  $\text{CO/H}_2$  arány adott határok között változtatható.

Kezdetben, Ni-tartalmú katalizátorokon tanulmányozták a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reakciót, ebben az esetben azonban a katalizátor gyors deaktiválódását tapasztalták, amelyért elsősorban a felületi szénképződést és a katalizátor szerkezetének változását tették felelőssé.

A hordozós Ni-katalizátorokon jelentkező problémák megoldása volt a célja a hordozós nemesfémek vizsgálatának a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reakcióban. A reakció megvalósításának lehetőségeit tanulmányozó munkába kapcsolódott be a Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék is.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -hordozós nemesfémek aktivitását hasonlították össze a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$

reakcióban, valamint részletesen vizsgálták a reakciót hordozós Rh- és Pd-katalizátorokon.

A  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reakció részfolyamatai közül a korábbiakban behatóan tanulmányozták a  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  és a  $\text{CO} + \text{H}_2$  reakciókat, az így kapott eredmények figyelembevétele mellett célszerűnek látszott az ilyen típusú katalizátorokon kevésbé ismert  $\text{CO-H}_2\text{O}$  reakció -mint részfolyamat- vizsgálata. A reakció iránt megújult érdeklődés egyik oka a gépkocsik által kibocsátott kipufogógázokra vonatkozó szigorodó környezetvédelmi előírások. Ezekben egyidejűleg jelen van ugyanis CO és 10-12%  $\text{H}_2\text{O}$ . Megfelelő katalizátor alkalmazásával lehetővé válhatna a CO átalakítása  $\text{CO}_2$ -dá víz segítségével.

Munkám során hordozós Ir-katalizátorokon tanulmányoztam a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  és a  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  reakciók kinetikáját és mechanizmusát. Külön figyelmet fordítottunk a reaktáns gázok ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2\text{O}$ ) adszorpciójára, és felületi kölcsönhatására. Vizsgáltuk a hordozó hatását és meghatároztuk a reakcióban képződő felületi szén mennyiségét is.

A metán átalakításának egy másik lehetőségeként kínálkozik a metán direkt oxidációja a vegyipar számára értékesebb anyagok előállítása céljából. Korábbi munkák szerint a molibdén-oxid-tartalmú katalizátorok aktívak és szelektívek a metán és az etán, parciális oxidációjában. Az etán átalakításának vizsgálata során arra az eredményre jutottak, hogy a  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  adalékolása káliummal jelentősen megnövelte az etán konverzióját és a keletkezett acetaldehid szelektivitását. A leghatékonyabb katalizátornak azonban a  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -tartalmú minta bizonyult.

Az alkálifémek hatására vonatkozóan, a metán oxidációjában az irodalomban ellentmondó adatok vannak. Egyes eredmények szerint  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ -hoz Na-ot adva jelentősen megnőtt a metán konverziója és a formaldehid-, valamint a metanol-kitermelés. Ezzel ellentétes kísérleti

tapasztalatokról is beszámolnak, amelyek szerint a Na-ot tartalmazó molibdén-tartalmú katalizátoron képződő alkálifém-molibdát mérgezi a metán átalakulását. A többi alkálifém hatását eddig nem, vagy csak alig tanulmányozták.

Ebben az esetben célunk az volt, hogy a kinetikai vizsgálatok eredményeinek ismeretében egy lehetséges reakciómechanizmust állítsunk fel a  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  reakcióban, tanulmányozzuk a hordozó, az alkálifém és az előállítás körülményeinek hatását a katalizátorok aktivitására.

## **2. Kísérleti módszerek**

### **1. Katalizátorok előállítása.**

A hordozós Ir-katalizátorok előállítása során a hordozót ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , és  $\text{MgO}$ )  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  só oldatával impregnáltuk, névleges fémtartalmuk 5% volt.

A hordozós alkálifém-molibdát katalizátorok előállítása során a hordozót ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  és HZSM-5) ammónium-heptamolibdát  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}]$ , illetve különböző alkálifém-molibdát  $-\text{M}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )- bázikus oldatával ( $\text{pH} = 11$ ) impregnáltuk, névleges  $\text{MoO}_3$  tartalmuk 2% volt. Gondot fordítottunk arra, hogy az előállítás során az oldat  $\text{pH}$ -ja ne változzon. A  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  esetében készítettünk olyan mintát is, amelynél a  $\text{pH}$  csökkenését nem kompenzáltuk. A szuszpenziót 373 K-en szárítottuk és 863 K-en 5 órát égettük.

A mérések előtt a katalizátorokat a reaktorban in situ kezeltük elő.

## 2. Mérési módszerek.

A reakciókat egy programozhatóan fűthető kályhában elhelyezett 15 mm belső átmérőjű kvarccsőből készült állóágyas áramlásos csőreaktorban valósítottuk meg, melynek hossza 240 mm volt. A holtteret kvarctörmelékkel töltöttük ki. A vizsgálatokban 0,5 g katalizátormintát használtunk, a reaktáns gázok áramlási sebessége rendszerint 40-50 ml/p volt. A reaktáns és termék gázokat Porapak QS, illetve Carboxen 1000 kolonnán gázkromatográfiásan választottuk el, lángionizációs és hővezető-képességi detektorokkal analizáltuk.

A  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  reakció esetében rendszerint sztöchiometrikus összetételű gázelegyet alkalmaztunk, a  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  reakció tanulmányozásakor 16 %  $\text{H}_2\text{O}$  és 8 %  $\text{CO}$ , a  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  reakció vizsgálata során pedig 90 %  $\text{CH}_4$  és 10 %  $\text{O}_2$  volt a kiindulási gázelegy összetétele.

Az impulzusreaktor egy 8 mm belső átmérőjű kvarccső volt, amelyet a mintaadagoló és a gázkromatográf kolonnája között helyeztünk el.

A hordozós Ir-katalizátorok diszperzitását 298 K-en  $\text{H}_2$ -adszorpcióval és  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  titrálással, impulzus technikával határoztuk meg.

A katalizátorok BET felületét  $\text{N}_2$ -adszorpcióval 77 K-en hagyományos térfogatos eljárással mértük.

A katalizátorok jellemzéséhez használtunk továbbá Raman és XP spektroszkópiai méréseket.

A reaktánsok adszorpciójának, illetve felületi kölcsönhatásának tanulmányozásához, és a reakció köztitermékeinek kimutatásához néhány esetben infravörös (IR) spektroszkópiai méréseket végeztünk.

### 3. Új tudományos eredmények

#### 1. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció hordozós Ir-katalizátorokon

##### *1.1. A $\text{CH}_4$ és a $\text{CO}_2$ adszorpciója és felületi kölcsönhatása*

1.1.1. Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátoron IR spektroszkópia segítségével tanulmányoztuk a  $\text{CO}_2$  adszorpcióját és disszociációját. Megállapítottuk, hogy 473 K feletti hőmérsékleteken lejátszódik a  $\text{CO}_2$  disszociációja, amelyet az adszorbeált CO-ra utaló IR elnyelési sáv jelzett. Az adszorpció hőmérséklet növelésével a CO sáv intenzitása -azaz a  $\text{CO}_2$  disszociációjának mértéke- nőtt.

1.1.2. 773 K-en impulzusmódszerrel meghatároztuk a  $\text{CO}_2$  disszociációja során képződött gázfázisú CO mennyiségét. Legtöbb CO az Ir/ $\text{TiO}_2$ -on keletkezett. Amennyiben a katalizátorok felületén a  $\text{CO}_2$ -impulzusok előtt metánkezeléssel 773 K-en szént hoztunk létre, jelentős mértékben megnőtt a keletkezett CO mennyisége, amelyet a felületi szén  $\text{CO}_2$ -dal lejátszódó reakciójának tulajdonítottunk.

1.1.3. IR spektroszkópai mérésekkel megállapítottuk, hogy a  $\text{CH}_4$  elősegíti a  $\text{CO}_2$  disszociációját. Eredményeink szerint ugyanis a CO abszorpció sávja alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg és intenzitása nagyobb, mint a  $\text{CH}_4$  nélküli mérésekben. A témában végzett korábbi vizsgálatok eredményeivel összhangban, a folyamat a metán disszociációjában keletkező hidrogén promotáló hatásával magyarázható. Kimutattuk továbbá, hogy a reaktánsok felületi kölcsönhatásában a hordozón -a  $\text{SiO}_2$  kivételével- adszorbeálódott formiátcsoport is keletkezik.

## 1.2. A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció vizsgálata

1.2.1. A  $\text{CH}_4$  és  $\text{CO}_2$  reakciója 700 K felett  $\text{H}_2$  és CO képződése közben (a  $\text{CO}/\text{H}_2$  arány 1,0-3,7) gyorsan lejátszódott.  $\text{C}_2$ -szénhidrogének csak nyomokban voltak mérhetőek. Sztöchiometrikus összetételű reaktáns gázelegyet használva a katalizátorminták nem, vagy csak alig deaktiválódtak.

1.2.2. A reakció során csak kismennyiségű felületi szén képződött. Legnagyobb mértékű szénképződést az Ir/SiO<sub>2</sub>- és az Ir/MgO-mintákon mértünk, amelyet a  $\text{C} + \text{CO}_2$  reakció sebességében a minták között meglévő különbséggel értelmeztünk.

1.2.3. A  $\text{CO}/\text{H}_2$  arány függött a hőmérséklettől, a reaktánsok koncentrációjától és a hordozó természetétől. A kísérleti eredményt a másodlagos reakciók egymáshoz viszonyított arányának változásával magyaráztuk.

1.2.4. A tanulmányozott négy katalizátor között a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebességek alapján a következő aktivítási sorrendet állapítottuk meg:  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq \text{Ir}/\text{SiO}_2 < \text{Ir}/\text{MgO} < \text{Ir}/\text{TiO}_2$ . A TiO<sub>2</sub>-hordozós minta aktivitása körülbelül háromszor volt nagyobb, mint a reakcióban legkevésbé hatékonyak bizonyult SiO<sub>2</sub>- és Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hordozós katalizátoré.

1.2.5. Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében összehasonlítottuk a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , a  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , és a  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  reakciók sebességét 773 és 1123 K-en. Megállapítottuk, hogy a metán konverziója az egyes reakciókban azonos körülmények között a fenti sorrendben nő. Vízgőz jelenlétében 773 K-en  $\text{H}_2$  és CO<sub>2</sub> volt a főtermék, CO csak nyomokban keletkezett, amely a  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  reakció lejátszódásával magyarázható.

### 1.3. A $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ reakció mechanizmusa

Vizsgálati eredményeink, és az irodalomban közölt korábbi tanulmányok alapján az általunk feltételezett reakciómechanizmus szerint a  $\text{CH}_4$  bomlásából származó hidrogén és/vagy  $\text{CH}_x$ -fragmentek elősegítik a  $\text{CO}_2$  disszociációját, a  $\text{CO}_2$  disszociációjából származó oxigén viszont a  $\text{CH}_4$  bomlásának sebességét növeli.

A  $\text{CH}_4$  és  $\text{CO}_2$  közötti magas hőmérsékletű reakcióban a  $\text{CH}_4$  teljes bomlása is lejátszódik, tehát a  $\text{C} + \text{CO}_2$  reakcióval is számolhatunk. A felületi szén reakciói sokkal fontosabb szerepet játszhatnak víz jelenlétében, illetve a  $\text{CH}_4$  vízgőzös reformálásában. Az utóbbi két esetben a képződött CO hordozós Ir-katalizátoron gyorsan reagál a vízzel, aminek eredményeképpen  $\text{H}_2$  lesz a főtermék.

## 2. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció hordozós Ir-katalizátorokon

### 2.1. A CO adszorpciója, a CO és a $\text{H}_2\text{O}$ felületi kölcsönhatása

2.1.1. Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalizátoron IR spektroszkópiai vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékletű (473 K felett) CO-adszorpció elősegíti az Ir-részecskék agglomerizációját. Vizsgálataink szerint ezt a folyamatot a víz gátolta.

2.1.2. Kimutattuk, hogy a reakció alatt a katalizátorok felületén formiáció és (valószínűleg) fém-karbonil-hidrid képződik.

2.1.3. A CO igen erősen kötődik a hordozós Ir felületén. Impulzusmérésekkel megállapítottuk, hogy a négy vizsgált minta között nincs jelentős különbség a CO adszorpciója szempontjából, azonban 530 K felett az Ir/ $\text{TiO}_2$ -on mérhető mennyiségű  $\text{CO}_2$  keletkezett, jelezve, hogy a CO diszproporcionálódása ilyen körülmények között végbemegy.



## 2.2. A $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció vizsgálata

2.2.1. A  $\text{CO}$  és a  $\text{H}_2\text{O}$  reakciója 523 K felett lejártszódot,  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}_2$  (arányuk 1 körüli), valamint kismennyiségű szénhidrogén keletkezett. A szénhidrogén-képződésben (Kölbel-Engelhardt reakció) a  $\text{TiO}_2$ -hordozós minta volt a legaktívabb, ebben az esetben a metán mellett mérhető mennyiségben etán és propán is keletkezett.

2.2.2. A reakcióban jelentős hordozóhatást tapasztaltunk. A felületi fématomok számára vonatkoztatott képződési sebességek alapján a katalizátorok aktivitása  $\text{Ir/TiO}_2 > \text{Ir/MgO} > \text{Ir/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ir/SiO}_2$  sorrendben csökkent. Azonos hőmérsékleten az  $\text{Ir/TiO}_2$ -minta aktivitása több mint 1 nagyságrenddel nagyobb volt, mint a legkevésbé aktív  $\text{Ir/SiO}_2$ -katalizátoré.

## 2.3. A $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ reakció mechanizmusa

Elképzelésünk szerint a reakció felületi formiátióon képződésén és bomlásán keresztül játszódik le. A fémhez kötött  $\text{CO}$  a fém-hordozó határfelületen elhelyezkedő  $\text{OH}$ -csoporttal reagál. A fémen képződött formiátcsoport a hordozóra vándorol, vagy elbomlik  $\text{CO}_2$  és  $\text{H}_2$  képződése közben. A reakció hőmérséklet-tartományában a keletkezett  $\text{CO}_2$  azonnal deszorbeálódik. Úgy gondoljuk, hogy a hordozónak sokkal nagyobb szerepe van a víz aktiválásában, a vízgázreakció azonban főként a fémen és fém-hordozó határfelületen játszódik le.

A metán az adszorbeált  $\text{CO}$ , illetve az un. fém-karbonil-hidrid disszociációjában keletkező szén hidrogénezése során képződhet.

### 3. $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció hordozós alkálifém-molibdát katalizátorokon

#### 3.1. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció vizsgálata

3.1.1. Megállapítottuk, hogy a hordozós alkálifém-molibdátok aktívak a metán oxidációjában, melyben  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , és  $\text{C}_2$ -szénhidrogének, valamint nyomokban metanol keletkezett. A reakció termékösszetétele a  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  esetében nagymértékben függött a minta szerkezetétől. Raman spektroszkópia segítségével kimutattuk, hogy a  $\text{SiO}_2$  felületén jelentős mennyiségű  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  keletkezik, amennyiben a hordozó impregnálása során a szuszpenzió pH-csökkenését nem kompenzáljuk. A metán oxidációjában képződött formaldehid szelektivitása ezen a mintán közel kétszerese volt a túlnyomórészt csak  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -ot tartalmazó katalizátoron mérthez képest.

3.1.2. A katalizátor aktivitása és szelektivitása függött a hordozó természetétől. A metán kezdeti konverziója  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MgO} > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5} > \text{K}_2\text{MoO}_4/\text{TiO}_2$  sorrendben csökkent. A formaldehid-képződés szempontjából a nagyobb mennyiségű  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ -ot tartalmazó  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  bizonyult a legszelektivebb katalizátornak. A  $\text{MgO}$ -hordozós mintán formaldehid nem képződött, a teljes oxidáció volt a meghatározó folyamat.

3.1.3. A  $\text{SiO}_2$ -hordozós alkálifém-molibdátok összehasonlító vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a metán oxidációjában a kezdeti metánkonverzió -a Rb kivételével- a kation méretének növekedésével ( $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ ) nőtt. Az XPS mérésekkel meghatározott Mo/Si arányra vonatkoztatva az állandó aktivitású szakaszban mért értékeket, a Na és Li adalék csökkentette a  $\text{MoO}_3$ -tartalmú katalizátor aktivitását. A  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ -mintán mértünk a legnagyobb formaldehid képződési

sebességet. A katalizátor kiemelkedő aktivitása feltételezésünk szerint a többitől eltérő szerkezettel (torzult  $\text{MoO}_4$  tetraéderek) magyarázható.

3.1.4.  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$  katalizátoron 973 K-en tanulmányoztuk az  $\text{O}_2$ -koncentráció hatását a metán átalakítására. Míg oxigén hiányában a metán nagy szelektivitással benzollá alakult, az oxigén koncentrációjának növelése a reakciónak ezt az útját csökkentette, és 1% oxigén-tartalmú metán-oxigén reaktáns gázkeverék alkalmazása esetén teljesen megszüntette. Ilyen mennyiségű  $\text{O}_2$  jelenlétében egy másik reakcióút, a formaldehid képződése vált dominánssá.

### 3.2. A $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ reakció mechanizmusa

Feltételezésünk szerint hordozós alkálifém-molibdátokon a metán oxidációjának mechanizmusa leírható egy szelektív ciklussal, amelyben formaldehid keletkezik, valamint olyan nem szelektív reakciókkal, amelyek szén-dioxidot eredményeznek. Általánosan elfogadott, hogy a metán aktiválása magába foglal egy hidrogénatom absztrakcióját felületi  $\text{O}^-$  által, így jönnek létre a felületi metilcsoportok (a reakciót a felületi  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  helyeken létrejött  $\text{O}^-$  segíti elő), melyek gyorsan reagálnak a felületi OH-csoportokkal metoxycsoportot eredményezve. Ez a komplex ezután formaldehiddé bomolhat, vagy vízzel reagálva metanol képződik.

A fenti reakciókon kívül feltételezhetjük a metilcsoportok dimerizációját, amelynek során etán képződik (amelyet termékeink között detektáltunk is), és/vagy a  $\text{CH}_3$ -részek bomlását hidrogénné és széné. A reakció után azonban nem, vagy csak kismennyiségű felületi szénet találtunk, tehát a  $\text{CH}_3$  átalakulásának ez az útja oxigén jelenlétében elhanyagolható. A teljes oxidáció termékei, a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $\text{CH}_3$  és/vagy a  $\text{HCHO}$  közvetlen oxidációjának eredményei is lehetnek.

Kinetikai méréseink alapján valószínűsítjük, hogy a reakcióban a CO a formaldehid másodlagos reakciójában keletkezik.

A  $K_2MoO_4/ZSM-5$  katalizátoron végzett kísérletek alapján, - amelyekben az  $O_2$ -koncentráció hatását tanulmányoztuk a metán átalakulására-, azt mondhatjuk, hogy kismennyiségű oxigén elég ahhoz, hogy megakadályozza a  $Mo^{6+}$  redukcióját és egy új komponens, a  $Mo_2C$  képződését, amely korábbi feltételezések szerint a metán benzollá alakulásában meghatározó szerepet játszik.

#### **4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása**

Az értekezésben bemutatott eredmények az alapkutatáshoz tartoznak, közvetlen ipari alkalmazásuk még nem lehetséges. A MOL Rt. megbízásából a korábbi és az itt bemutatott eredményekre alapozva részletes vizsgálatokat végeztünk egy, a  $CH_4 + CO_2$  reakcióban megfelelően aktív és szelektív katalizátor kifejlesztésében.

## **5. Közlemények**

### **5.1. Az értekezés tárgykörében készített közlemények jegyzéke**

1. A. Erdőhelyi, K. Fodor, G. Suru  
Reaction of carbon monoxide with water on supported Ir catalysts  
Applied Catalysis 139 (1996) 131.
2. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi  
Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over supported Ir catalysts  
Studies in Surface Science and Catalysis 107 (1997) 525.
3. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi  
Partial oxidation of methane on supported potassium molybdate  
Journal of Catalysis 166 (1997) 244.
4. A. Erdőhelyi, K. Fodor, R. Németh, A. Hancz, and A. Oszkó  
Partial oxidation of methane on silica-supported different alkali metal molybdates  
Journal of Catalysis 199 (2001) 328.

### **5.2. Az értekezés tárgyköréhez nem kapcsolódó egyéb közlemények**

5. É. Novák, K. Fodor, T. Szailer, A. Oszkó, and A. Erdőhelyi  
Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Rh/TiO<sub>2</sub> reduced at different temperature  
Topics in Catalysis közlésre benyújtva.
6. A. Erdőhelyi, K. Fodor, and T. Szailer  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts  
Catalysis Letters közlésre benyújtva.

### 5.3. Előadások, poszterek

1. **K. Fodor, F. Solymosi, A. Erdőhelyi**  
Reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  over supported Ir catalysts  
Europacat II  
Maastricht, Hollandia 1995
2. **A. Erdőhelyi, K. Fodor, and F. Solymosi**  
Reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  over supported Ir catalysts  
4<sup>th</sup> International Natural Gas Conversion Symposium  
Kruger Park, Dél-Afrika 1995
3. **K. Fodor, A. Erdőhelyi**  
Methane synthesis in  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  reaction on supported Ir catalysts  
8<sup>th</sup> International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis  
Balatonfüred 1995
4. **A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, F. Solymosi**  
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts  
4<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis  
Smolenice Castle, Szlovákia 1998
5. **A. Erdőhelyi, R. Németh, K. Fodor, and F. Solymosi**  
Partial oxidation of methane on supported alkali molybdate catalysts  
4<sup>th</sup> Paul Sabatier Conference on Catalysis  
Strasbourg, Franciaország 1999.
6. **Fodor Krisztina**  
A metán katalitikus átalakításának néhány lehetősége  
Katalízis Munkabizottsági Ülés, Szeged 1999.
7. **A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, É. Novák**  
Effect of  $\text{H}_2\text{S}$  on the reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  over supported Rh catalysts

5<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis

Kazimierz Dolny nad Wisłą, Lengyelország 2000

8. A. Erdőhelyi, K. Fodor, T. Szailer, É. Novák

Effect of  $\text{H}_2\text{S}$  on the reaction of  $\text{CH}_4$  with  $\text{CO}_2$  over supported Rh catalysts

Europacat V.

Limerick, Írország 2001.